

第 23 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

(2010 年 1 月 16 日 杭州)

第 1 题 (12 分) 用传统的工艺方法从矿物中提取锰和锌存在能耗高、三废排放量大和工艺流程长等缺点。2009 年报道, 采用 1:1 硫酸溶液同槽浸出锰结核矿 (质量分数 $w(\text{MnO}_2) = 0.20$) 和锌精矿 (质量分数 $w(\text{ZnS}) = 0.70$) 的工艺方法提取锰和锌获得成功, 对资源综合利用、节能减排和清洁生产都有重要的实际意义。已知 $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0.77 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.23 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{S}/\text{ZnS}) = 0.265 \text{ V}$ 。

1-1 锰结核矿和锌精矿单独酸浸结果很不理想。请通过热力学计算, 说明锰结核矿和锌精矿同槽酸浸时发生化学反应的可行性。

1-2 模拟实验发现, 二氧化锰和硫化锌同槽酸浸时反应速率很慢, 若在酸溶液中加入少量的铁屑则能明显使反应速率加快。写出铁进入溶液后分别与二氧化锰和硫化锌发生化学反应的离子方程式, 并简述反应速率加快的原因。

1-3 研究发现, 2 种矿物同槽酸浸 4 小时后, 锰和锌的浸出率只有 $\sim 80\%$, 为了提高浸出率, 在实际工艺中, 须将过滤后的滤渣用四氯化乙烷处理后再做二次酸浸, 请简要说明四氯化乙烷的作用。

1-4 锌精矿中常有部分铅共生, 同槽酸浸工艺回收铅的方法之一是在浸渣中加入足量的食盐水使铅溶出, 写出溶出铅的化学方程式。

第 2 题 (17 分) 我国的稀土资源约占世界总量的 80%, 居世界第一位。稀土元素的化学性质极其相似, 分离十分困难, 仅从 1794 年发现钇到 1945 年从铀裂变产物中得到钷就花了 150 年。稀土萃取化学的研究为大规模分离和提纯稀土元素带来了新飞跃。2008 年国家最高科学技术奖授予化学家徐光宪, 以表彰他在创立稀土“串级萃取理论”及其工艺方面的杰出贡献, 该项成就使我国高纯稀土产品成本下降 3/4, 单一高纯稀土产品占世界产量的 90% 以上。

2-1 目前在稀土分离工业中广泛应用国产萃取剂 P-507, 它的化学名称为(2-乙基己基)膦酸(2-乙基己基)酯, 画出其化学结构简式, 写出萃取三价稀土离子的化学反应方程式 (萃取剂用 HA 表示, 稀土离子用 RE^{3+} 表示)。

2-2 设萃取反应平衡常数为 K_{ex} , HA 的解离常数为 K_{a} , 配合物在水相中的稳定常数 β_n , 配合物和萃取剂在有机相和水相间的分配常数分别为 D_{m} 和 P_{n} , 试推导用诸常数表达 K_{ex} 的关系式。

2-3 图 2.1 是用酸性磷酸酯萃取镨离子 (Pr^{3+}) 得到的配合物结构的一部分。

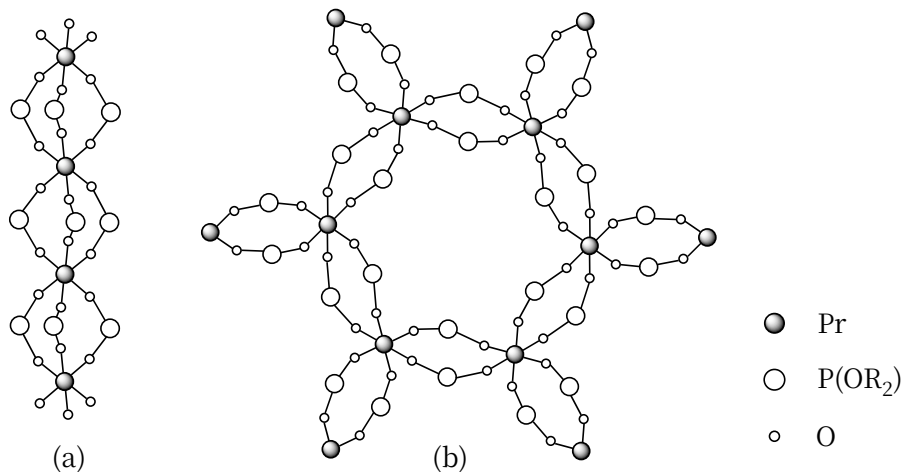


图 2.1

2-3-1 两图的 R 不同, 若 R 为 CH₃ 和 C₂H₅, 写出(a)和(b)的化学式。

2-3-2 若烷酯基上碳链增大, 萃合物将取(a)结构还是(b)结构? 请简述理由。

2-3-3 在稀土分离工业中, 一般应保持萃取剂与稀土的比例在 6:1 以上以避免乳化现象, 为什么?

2-4 石油工业的副产品环烷酸是工业上分离稀土的另一重要萃取剂, 其通式为 RCOOH (R 为环烷基)。

2-4-1 图 2.2 示出镧(La)和钇(Y)的选择性关系。图中 $\beta_{La/Y}$ 为分离系数, 即镧的萃取分配比和钇的萃取分配比的比值, N 为平衡水相中镧和钇的物质的量之比。请回答, 当 N 值增大或减小时何种元素容易被萃取。(注: 分配比 $D = c_{(O)}/c_{(W)}$, c 为被萃取物总浓度)

2-4-2 高纯氧化钇是彩色电视和三基色荧光灯的红色荧光粉基质材料, 过去用两步萃取技术获得, 后徐光宪等用环烷酸体系经一步萃取分离就可获得 99.99%的高纯氧化钇, 创立了国际领先水平的新工艺。该工艺需在煤油中添加 15~20% (V/V)的混合醇, 如正庚醇和正癸醇, 请简要说明混合醇对改善萃取剂结构性能和萃取作业所起的作用。

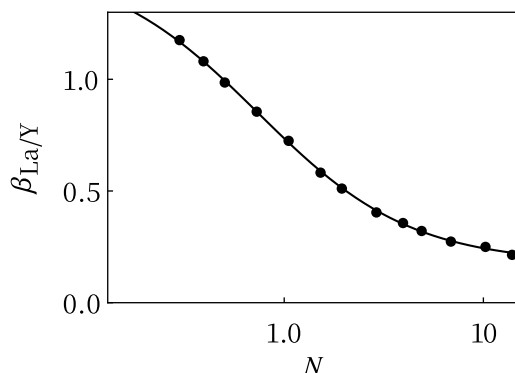


图 2.2

第 3 题 (9 分) 钒在生物医学、机械、催化等领域具有广泛的应用。多钒酸盐阴离子具有生物活性。溶液中五价钒的存在形体与溶液酸度和浓度有关, 在弱酸性溶液中易形成多钒酸根阴离子, 如十钒酸根 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 、 $HV_{10}O_{28}^{5-}$ 、 $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ 等。将 NH_4VO_3 溶于弱酸性介质中, 加入乙醇可以得到橙色的十钒酸铵晶体 $(NH_4)_xH_{6-x}V_{10}O_{28} \cdot nH_2O$ (用 A 表示)。元素分析结果表明, A 中氢的质量分数为 3.13%。用下述实验对该化合物进行分析, 以确定其组成。

实验 1: 准确称取 0.9291 g A 于三颈瓶中, 加 100 ml 蒸馏水和 150 mL 20% NaOH 溶液, 加热煮沸, 生成的氨气用 50.00 mL 0.1000 mol L⁻¹ HCl 标准溶液吸收。加入酸碱指示剂, 用 0.1000 mol L⁻¹ NaOH 标准溶液滴定剩余的 HCl 标准溶液, 终点时消耗 19.88 mL NaOH 标准溶液。

实验 2: 称取 0.3097 g A 于锥形瓶中, 加入 40 mL 1.5 mol L⁻¹ H₂SO₄, 微热使之溶解。加入 50 mL 蒸馏水和 1 g NaHSO₃, 搅拌 5 分钟, 使反应完全, 五价钒被还原成四价。加热煮沸 15 分钟, 然后用 0.02005 mol L⁻¹ KMnO₄ 标准溶液滴定, 终点时消耗 25.10 mL KMnO₄ 标准溶液。

3-1 图 3.1 为滴定曲线图, 请回答哪一个图为实验 1 的滴定曲线; 请根据此滴定曲线选择一种最佳酸碱指示剂, 并简述做出选择的理由。有关指示剂的变色范围如下: 甲基橙(pH 3.1~4.4), 溴甲酚绿(pH 3.8~5.4), 酚酞(pH 8.0~10.0)。

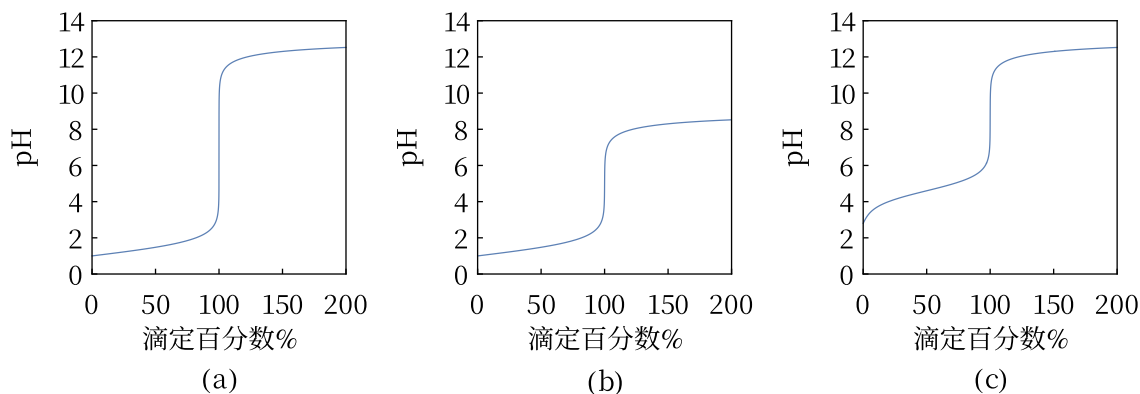


图 3.1

3-2 在实验 2 中，加 NaHSO_3 还原 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ，反应完全后需要加热煮沸 15 分钟。煮沸的目的是什么？写出 KMnO_4 滴定反应的离子方程式。

3-3 根据实验结果，计算试样 A 中 NH_4^+ 和 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 的质量分数，结合元素分析结果确定 A 的化学式 (x 和 n 取整数)。

第 4 题 (14 分) 磁性材料广泛应用于航空航天高科技领域及电视、电脑、手机等日常生活用品。据报道，苯并 [18]冠-6 (以 X 表示，图 4.1) 与铯离子可形成一种夹心型的超分子阳离子，它与镍的配合物 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (以 Y 表示，图 4.2) 结合后可形成复合物并产生独特的晶体结构，具有优越的磁学性能，是铁磁性和反铁磁性共存于同一晶体中的成功范例。

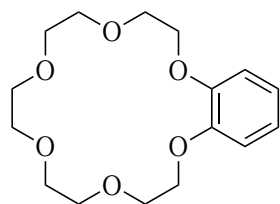


图 4.1

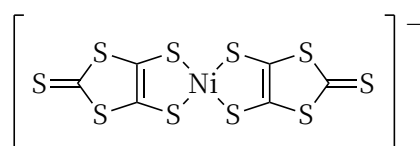


图 4.2

图 4.3 是 X、Y 与 Cs^+ 形成的复合物的晶体结构，在此晶体结构图中，a) 为沿 b 轴看晶胞，b) 为沿 a 轴看晶胞，c) 为在 $c = 0$ 的面上镍配合物的二维排列，d) 为镍配合物的二聚体链。

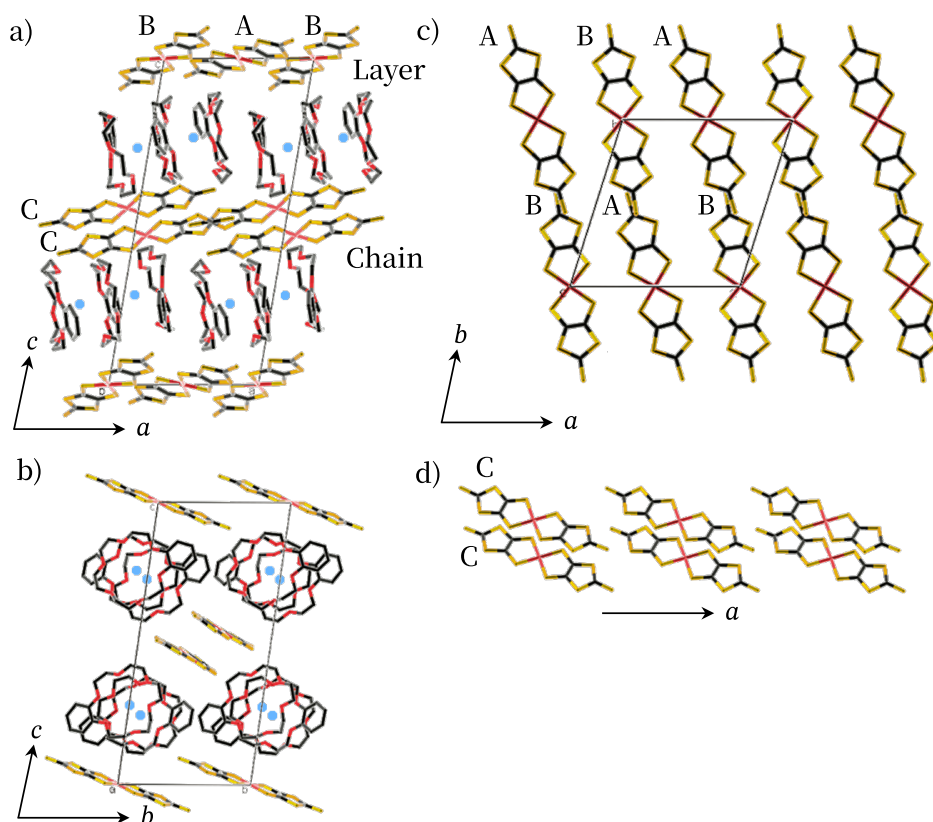


图 4.3

4-1 给出该晶体晶胞的组成，并写出该晶体结构基元的化学式 (苯并 [18]冠-6 用 X 表示，镍配合物用 Y 表示)。

4-2 指出镍离子的杂化轨道类型；图 4.4 是平面正方形晶体场 d 轨道能级分裂图，把基态镍离子的 d 电子填入该图。

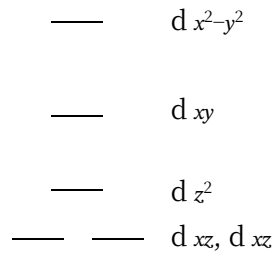


图 4.4

4-3 已知该晶体的晶胞参数 $a = 1278.99 \text{ pm}$, $b = 1305.39 \text{ pm}$, $c = 2717.03 \text{ pm}$, $\alpha = 78.3394^\circ$, $\beta = 77.0109^\circ$, $\gamma = 70.6358^\circ$ 。试计算该晶体的密度(g cm^{-3})。(相对分子质量: X 312.4; Y 451.4, 三斜晶胞体积 $V = abc\sqrt{1 - \cos 2\alpha - \cos 2\beta - \cos 2\gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$)

4-4 写出镍配合物 Y 的对称元素。指出超分子阳离子中 Cs^+ 的配位数, 解释其配位数较大的可能原因。

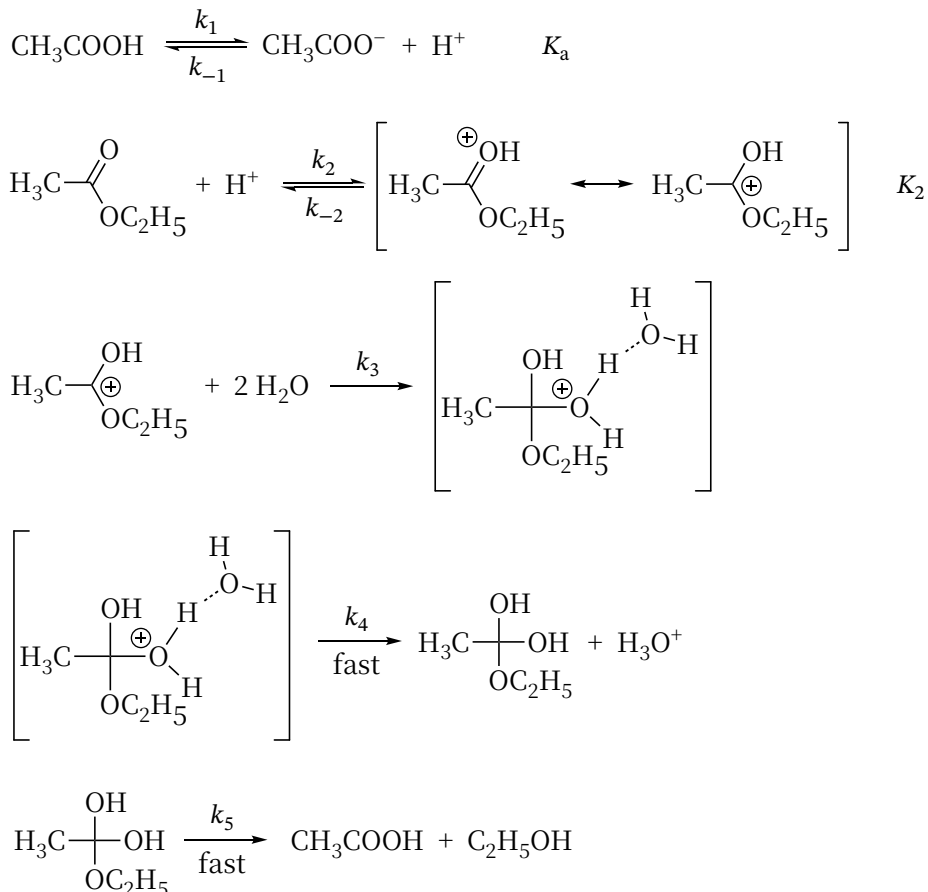
第 5 题 (12 分) 水是最常用的溶剂。水分子间形成很强的氢键, 与一般液体物质相比, 常态水具有较大的密度、比热、蒸发热、表面张力和介电常数。水的三相点温度 0.01°C 、压强 610 Pa ; 临界温度 374.2°C 、临界压强 22.1 MPa 。近年发现, 近(超)临界水具备许多特有性质, 以其为介质, 可以有效实现许多重要的化学反应, 应用前景广阔。

5-1 画出水的压强-温度(p - T)相图(示意图), 标注气相、液相、固相和超临界水所在的区域。

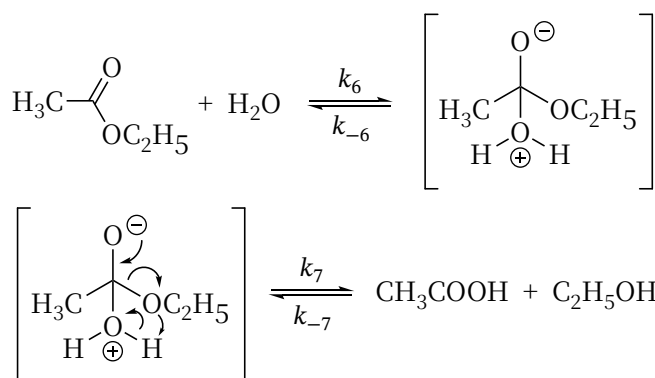
5-2 计算液态水在 90°C 和 0.1 MPa 时的 $\text{p}K_w^\ominus$ ($\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可视为常数, 相关数据见表 1)。

5-3 有人研究了乙酸乙酯在 $23\sim 30 \text{ MPa}$ 、 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 和没有任何其他外加物的条件下的水解动力学, 并提出两种可能的机理。

机理 1:



机理 2:



请推测乙酸乙酯在超临界温度时的水解反应按上述哪种机理进行。为什么？

相关热力学数据如下：

表 1 有关物质的标准热力学数据(25 °C)

| | $\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$ | $S_m^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
|------------------|---|---|
| H ₂ O | -285.830 | 69.91 |
| H ⁺ | 0 | 0 |
| OH ⁻ | -229.994 | -10.75 |

表 2 水和乙酸在 25 MPa 及不同温度下的解离常数 K_w 和 K_a

| 温度/°C | pK _w | pK _a |
|-------|-----------------|-----------------|
| 250 | 11.05 | 5.95 |
| 300 | 11.12 | 6.65 |
| 350 | 11.55 | 7.90 |
| 400 | 16.57 | 11.41 |
| 450 | 18.13 | 15.48 |

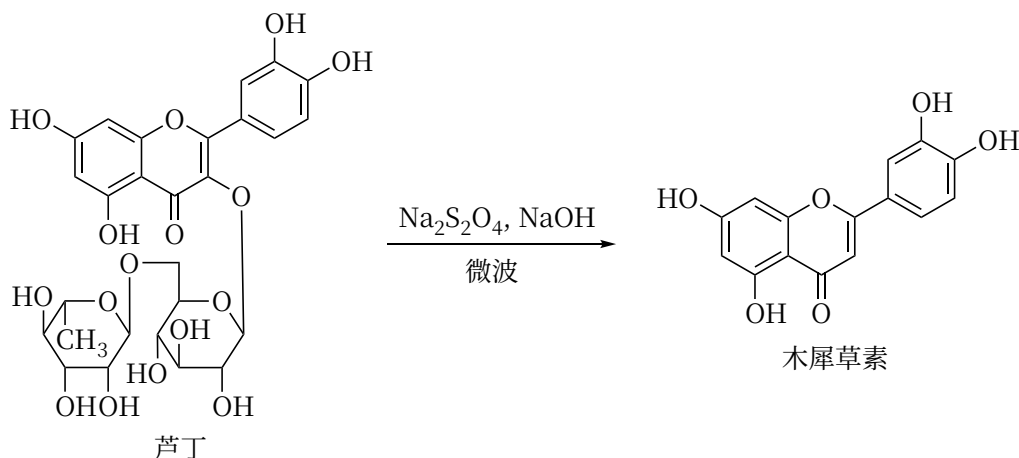
5-4 乙酸乙酯(EA)水解反应速率可表示为：

$$r = kc_{\text{EA}}(c_{0,\text{EA}} - c_{\text{EA}})^{1/2}$$

其中 k 为速率常数， $c_{0,\text{EA}}$ 为乙酸乙酯的初始浓度。请通过推导说明水解反应按哪种机理进行。

5-5 实验表明：近（超）临界水中酯类水解反应的表现活化能可降到常规条件下的 1/2，水解反应速率大幅度提高。请通过机理 1 分析原因。

第 6 题 (6 分) 木犀草素(Luteolin)是有良好抗菌活性和抗氧化能力的黄酮类化合物，以从植物中提取的芦丁(Rutin)为原料制取木犀草素是比较实用的一条工艺路线：在微波辅助下，芦丁与 Na₂S₂O₄ 在 NaOH 溶液中回流 1.5 小时生成木犀草素，产率 83%。



6-1 实验测得，40 °C 时木犀草素在乙醇(EtOH)中的溶解度（以物质的量分数计）为 2.68×10^{-3} 。已知 20~60 °C 木犀草素在乙醇中的溶解焓为 $20.28 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。请估算 25 °C 时木犀草素在乙醇中的溶解度。

6-2 40 °C 时, 芦丁和木犀草素在乙醇-水混合溶剂中的溶解度曲线如图 6.1。根据图示, 设计提纯木犀草素的具体方案。

6-3 木犀草素有 α 和 β 两种晶相, 在热力学上, β 相比 α 相稳定。在恒压下, 液态、 α 相和 β 相的摩尔 Gibbs 自由能 G_m 随温度 T 的变化关系如图 6.2 所示。

6-3-1 请回答哪条线对应 α 相、 β 相, 说明理由。

6-3-2 在相同温度下, α 相和 β 相哪个熵更大? 简述理由。

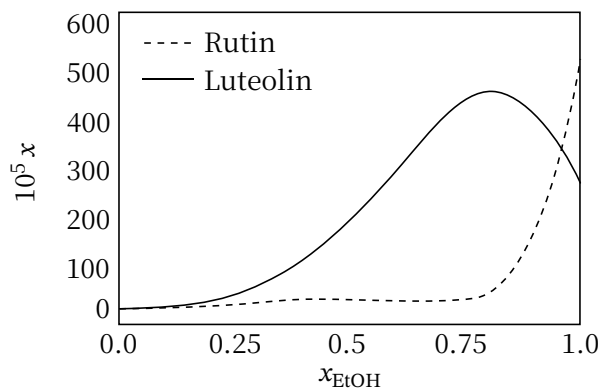


图 6.1

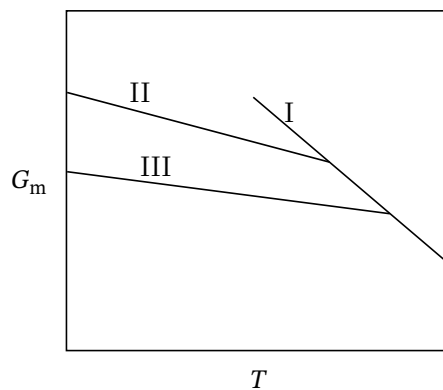
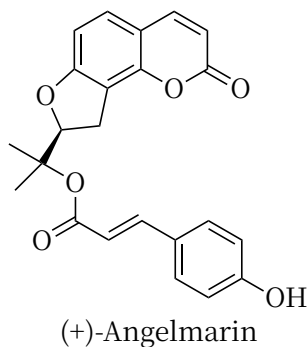
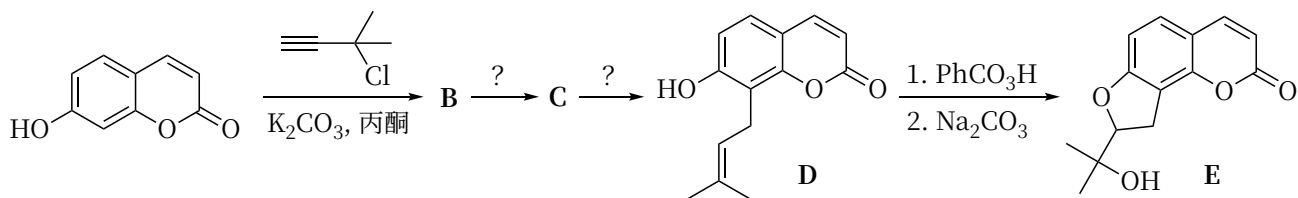


图 6.2

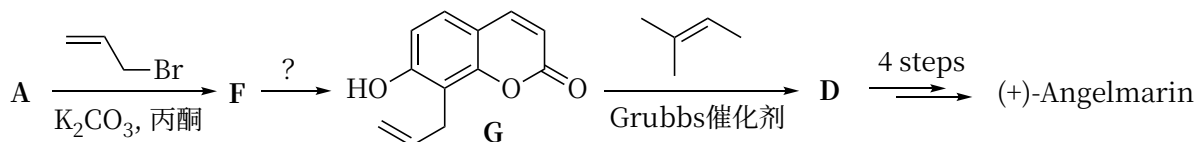
第 7 题 (14 分) 2005 年诺贝尔化学奖授予在烯烃复分解反应研究方面做出杰出贡献的 Chauvin、Grubbs 和 Schrock 三位化学家。烯烃复分解反应已被广泛用于有机合成和化学工业, 特别是药物和塑料的研发。最近, 这一反应在天然产物(+)-Angelmarin 的全合成中得到应用。(+) -Angelmarin 是中草药独活中的有效成分之一。1971 年 Franke 小组报道了它的关键中间体 E 的合成 (见合成路线 1)。最近, Coster 小组用廉价易得的烯丙基溴代替 Franke 方法中较贵的 3-甲基 3-氯-1-丁炔, 合成出中间体 G, 再经烯烃复分解反应得到 D, 继而通过对映选择性环氧化等 4 步反应得到光学纯的(+)-Angelmarin (见合成路线 2)。



合成路线 1:



合成路线 2:



7-1 画出中间体 B、C 和 F 的结构式。

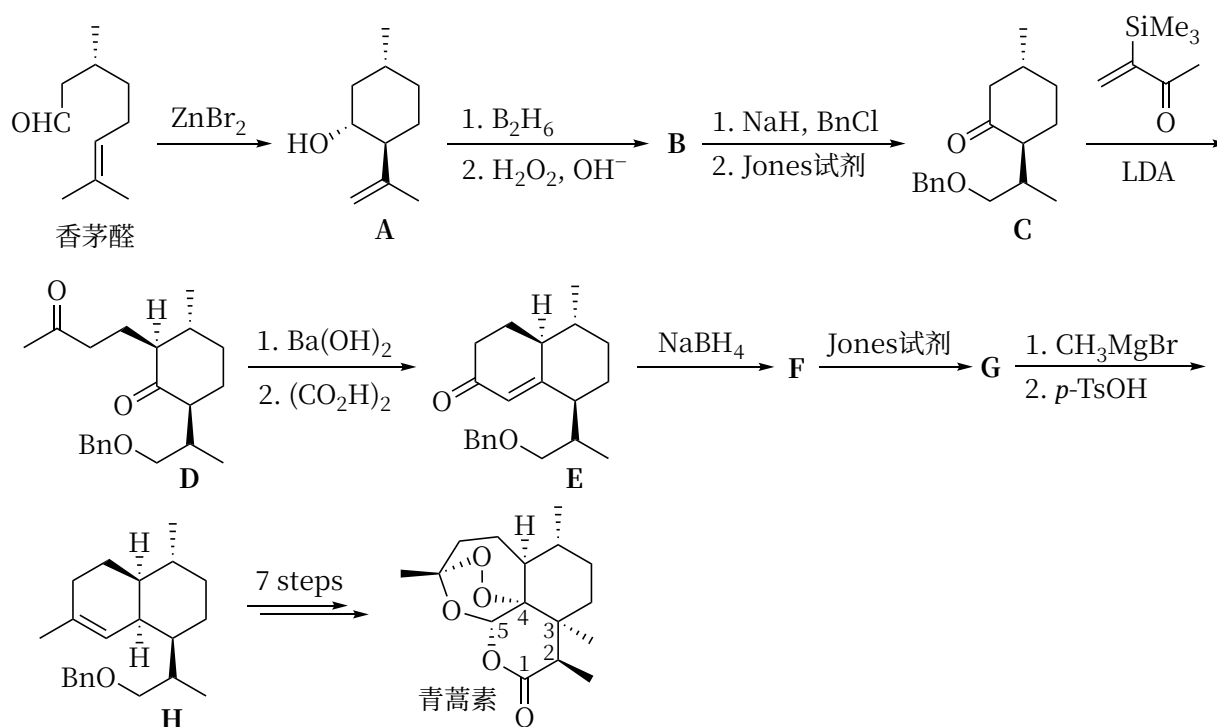
7-2 试为合成路线 1 中第二、三步反应和合成路线 2 中的第二步反应提出合理的反应条件和试剂。

7-3 试解释合成路线 1 中从 D 到 E 转化（即第四步反应）的历程（用反应式表示）。

7-4 在合成路线 2 的第二步反应（从 F 到 G 的转化）中还观察到了一种副产物，它是 G 的同分异构体，试画出这个副产物的结构式。

7-5 3-甲基 3-氯-1-丁炔是合成路线 1 中使用的原料之一。用乙炔和必要的有机或无机试剂，用不超过 3 步反应的合成路线合成该化合物，写出反应式。

第 8 题 (16 分) 20 世纪 70 年代我国科学家从民间治疗疟疾草药黄花蒿中分离出一种含有过氧桥结构的倍半萜内酯化合物，称青蒿素，它是我国自主研发并在国际上注册的药物，也是目前世界上最有效的抗疟疾药物之一。我国著名有机合成化学家、中国科学院院士周维善教授在青蒿素的全合成方面做出了开创性的工作，他领导的研究小组于 1983 年完成了青蒿素的首次全合成。该研究组所采用的合成路线如下：



8-1 青蒿素分子中共有几个手性碳原子？写出内酯环上 C-2、C-3、C-4 和 C-5 的构型（用 R/S 表示）。

8-2 用系统命名法命名起始原料香茅醛和中间体 A（用 R/S 表示其构型）。

8-3 画出中间体 B、F 和 G 的立体结构式（用楔线式表示）。

8-4 中间体 C 在高位阻强碱 LDA 存在下与 3-三甲基硅基-3-丁烯-2-酮进行 Michael 加成反应时，除了得到中间体 D 之外，还产生了一种副产物，它是 D 的立体异构体。试画出这种副产物的立体结构式（用楔线式表示）。

8-5 写出由中间体 D 到中间体 E 转化的机理（用反应式表示）。